

THIN FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF**Publication number:** JP2002217190**Publication date:** 2002-08-02**Inventor:** SUSA KENZO; RAI HANAKO**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD**Classification:****- international:** *C01B33/12; H01L21/316; H01L21/768; H01L23/522; C01B33/00; H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; (IPC1-7): H01L21/316; C01B33/12; H01L21/768***- European:****Application number:** JP20010006493 20010115**Priority number(s):** JP20010006493 20010115**Report a data error here****Abstract of JP2002217190**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film which has periodic structure with low dielectric constant and reduces residual high impurity concentration to a level fit in an application of semiconductor, and its manufacturing method. **SOLUTION:** An insulating film includes the periodic structure in which a cycle is 0.5 nm or more but not more than 50 nm, and has chlorine impurity concentration and sodium impurity concentration being not more than 10 ppm respectively. The manufacturing method of the thin film includes a manufacturing process of precursor including components of the insulating film, a process of applying precursor and a process of hardening a coating film, and converting it into the thin film.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-217190  
(P2002-217190A)

(43) 公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | テームコード*(参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| H 0 1 L 21/316            |      | H 0 1 L 21/316 | G 4 G 0 7 2 |
| C 0 1 B 33/12             |      | C 0 1 B 33/12  | C 5 F 0 3 3 |
| H 0 1 L 21/768            |      | H 0 1 L 21/90  | K 5 F 0 5 8 |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-6493(P2001-6493)  
(22) 出願日 平成13年1月15日(2001.1.15)

(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72) 発明者 須佐 憲三  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
(72) 発明者 頼 華子  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 周期構造を有する低誘電率の薄膜で、残留不純物濃度を半導体用途に適合したレベルに低減した薄膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 周期が0.5nm以上、50nm以下である周期構造を含む絶縁膜であって塩素不純物及びナトリウム不純物が夫々10ppm以下である薄膜。絶縁膜成分を含む前駆体を製造する工程、前駆体を塗布する工程、及び塗布膜を硬化し薄膜とする工程を含む上記薄膜の製造方法。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期が0.5 nm以上、50 nm以下である周期構造を含む絶縁膜であってハロゲン不純物及びナトリウム不純物が夫々10 ppm以下であることを特徴とする薄膜。

【請求項2】 上記周期構造が1 nm以上、50 nm以下の空洞が規則的に配列されてなる請求項1に記載の薄膜。

【請求項3】 上記薄膜のX線回折から求められる対称性が立方晶または六方晶である請求項1又は請求項2に記載の薄膜。

【請求項4】 上記薄膜の成分にシリカを含む請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の薄膜。

【請求項5】 上記薄膜の誘電率が2.5以下である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の薄膜。

【請求項6】 上記薄膜はシリカを主成分とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の薄膜。

【請求項7】 絶縁膜成分を含む前駆体を製造する工程、前駆体を塗布する工程、及び塗布膜を硬化し薄膜とする工程を含む請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項8】 上記前駆体中のナトリウム不純物が0.1 ppm以下である請求項7に記載の薄膜の製造方法。

【請求項9】 上記前駆体中のハロゲン不純物が1000 ppm以下である請求項7又は請求項8に記載の薄膜の製造方法。

【請求項10】 上記前駆体を製造する工程でイオン捕捉剤で処理した後、前駆体を塗布することを特徴とする請求項7ないし請求項9のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項11】 前記硬化し薄膜とする工程においてハロゲン不純物及びナトリウム不純物を低減する工程を付加することを特徴とする請求項7ないし請求項10のいずれかに記載の薄膜の製造方法。

【請求項12】 前記ハロゲン不純物およびナトリウム不純物を低減する工程が、80℃から150℃の熱水又は熱アルコールで1分以上処理する工程である請求項11に記載の薄膜の製造方法。

【請求項13】 前記熱水又は熱アルコール中にイオン捕捉剤を含有せしめることを特徴とする請求項12に記載の薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナノメートルオーダーの周期構造を有する薄膜およびその製造方法に関する。本発明の薄膜を用いて、半導体用低誘電率層間絶縁膜、光導波路、グレッツェル型太陽電池、光触媒、触媒担体などに適用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】ナノメートルオーダーの周期構造を有す

2

るシリカを主成分とする薄膜は低誘電率の絶縁材料として期待されている。例えばJ. Am. Chem. Soc., 122, pp 5258-6261 (2000) にその製造方法が開示されている。上記構造を有する薄膜はシリカ成分の他に界面活性剤、触媒、水、溶媒を含むゾル液を前駆体とし、それを所望の基板上にスピンコーティング法やディップコーティング法により薄膜形成される。しかし、使用される界面活性剤や触媒にはハロゲン元素やナトリウムが含まれるため生成する膜中にはこれら元素に基づく不純物が残留しやすく、半導体用途には不都合が生じる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記周期構造を有する低誘電率薄膜で、上記残留不純物濃度を半導体用途に適したレベルに低減した薄膜及びその製造方法を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、〔1〕周期が0.5 nm以上、50 nm以下である周期構造を含む絶縁膜であってハロゲン不純物及びナトリウム不純物が夫々10 ppm以下であることを特徴とする薄膜である。好ましくは、ハロゲン不純物及びナトリウム不純物が夫々1 ppm以下である。

〔2〕上記周期構造が1 nm以上、50 nm以下の空洞が規則的に配列されてなる上記〔1〕に記載の薄膜である。

〔3〕上記薄膜のX線回折から求められる対称性が立方晶または六方晶である上記〔1〕又は上記〔2〕に記載の薄膜である。これは薄膜の熱処理後の安定性や、機械的強度を向上させる効果をもたらす。

〔4〕上記薄膜の成分にシリカを含む上記〔1〕ないし上記〔3〕のいずれかに記載の薄膜である。半導体プロセス適合性を勘案すると、シリカを含有する絶縁材料が好ましく、さらに実質的にシリカのみから成ることが好ましい。

〔5〕上記薄膜の誘電率が2.5以下である上記〔1〕ないし上記〔4〕のいずれかに記載の薄膜である。薄膜の構成材料は基本的に低誘電率の絶縁物であれば如何なるものも使用できるが、誘電率は2.5以下が好ましい。低誘電率は材料中に空洞を導入することで達成されるが、本発明の周期構造を持った空洞がその役割を果たす。

〔6〕上記薄膜はシリカを主成分とする上記〔1〕ないし上記〔5〕のいずれかに記載の薄膜である。また、本発明は、〔7〕絶縁膜成分を含む前駆体を製造する工程、前駆体を塗布する工程、及び塗布膜を硬化し薄膜とする工程を含む上記〔1〕ないし上記〔6〕のいずれかに記載の薄膜の製造方法である。

〔8〕上記前駆体中のナトリウム不純物が0.1 ppm以下である上記〔7〕に記載の薄膜の製造方法である。

〔9〕上記前駆体中のハロゲン不純物が1000 ppm

50

3

以下である上記〔7〕又は上記〔8〕に記載の薄膜の製造方法である。

〔10〕上記前駆体を製造する工程でイオン捕捉剤で処理した後、前駆体を塗布することを特徴とする上記

〔7〕ないし上記〔9〕のいずれかに記載の薄膜の製造方法である。

〔11〕前記硬化し薄膜とする工程においてハロゲン不純物及びナトリウム不純物を低減する工程を付加することを特徴とする上記〔7〕ないし上記〔10〕のいずれかに記載の薄膜の製造方法である。

〔12〕前記ハロゲン不純物およびナトリウム不純物を低減する工程が、80℃から150℃の熱水又は熱アルコールで1分以上処理する工程である上記〔11〕に記載の薄膜の製造方法である。

〔13〕前記熱水又は熱アルコール中にイオン捕捉剤を含有せしめることを特徴とする上記〔12〕に記載の薄膜の製造方法である。

〔0005〕上記周期構造の空洞を有する薄膜の製造方法は、界面活性剤で形成されたミセルの自己組織化効果を利用することができる。上記構造を安定して形成する目的からは界面活性剤としてカチオン性界面活性剤が好ましい。その場合、対イオンとして塩素や臭素などのハロゲン陰イオンが好ましいが、半導体用途には好ましくない。やむを得ず使用する場合や特に高純度薄膜を求める場合、薄膜形成後の工程で不純物イオンを低減する処理工程、例えば80℃から150℃の熱水または熱アルコール中で溶出処理を施すことが好ましい。更に、溶出処理液中にイオン捕捉剤を存在せしめることにより純化効果が高まる。いずれにしても、前駆体中に含まれるハロゲン不純物は少ないほど好ましく、1000ppm以下が好ましい。また、ナトリウム不純物は薄膜化の工程で濃縮されるため、0.1ppm以下が好ましい。

〔0006〕前駆体中のハロゲンイオンやナトリウムイオン不純物を低減する目的からは、界面活性剤として、ノニオン性の活性剤が好ましい。また、カチオン性活性剤を使用しても、対イオンとして水酸基や有機陰イオンを用いることが好ましい。また、触媒としては硝酸、磷酸、硫酸の他、各種有機酸が好ましい。規則配列した空洞のサイズや構造を制御する目的で前駆体中に添加剤を加えることができるが、本発明の目的からは可能な限り前記不純物を含有する添加剤は避けるべきである。

〔0007〕

〔発明の実施の形態〕周期が0.5nm以上、50nm以下である周期構造を有するシリカを主成分とする絶縁膜はシリカ原料、界面活性剤、触媒、水、溶媒を含む液状前駆体（ゾル液）をスピンコート法やディップコート法にて塗布・成膜し、乾燥、熱処理などの硬化処理工程をへて製造される。

〔0008〕シリカ原料としては各種金属アルコキシド、特にシリコーンアルコキシド及びその誘導体が好ま

(3)

4

しい。シリコーンモノメチルトリアルコキシドのようなシリコーンモノアルキルトリアルコキシド、シリコーンジメチルジアルコキシドのようなシリコーンジアルキルジアルコキシドのほか架橋型のシセスキオキサンモノマーなどが有効である。また、ポリシロキサンなども用いることができる。

〔0009〕界面活性剤としてハロゲンイオンやナトリウムイオン不純物を含有しない材料として非イオン性界面活性剤を用いることが好ましい。たとえば、各種脂肪酸グリセリンエステル、各種脂肪酸グリコールエステル、特にそのポリエチレンオキサイド付加体、各種脂肪酸蔗糖エステル、各種アルコールとエチレンオキサイドの縮合物、各種高級脂肪酸とエチレンオキサイドの縮合物、各種脂肪酸アミドエチレンオキサイド縮合物、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド縮合物、プルロニックスなどで効果が認められる。カチオン性界面活性剤を用いる場合、対イオンとして水酸イオンが好ましい。

〔0010〕触媒としては硝酸、磷酸、硫酸のほか各種有機酸が有効である。

〔0011〕本発明に用いられる有機酸は、酸性を示す官能基を有する化合物である。酸性を示す官能基としては、カルボキシル基、ホスホン基、スルホン基、スルフィン基、フェノール基、エノール基、チオフェノール基、イミド基、オキシム基、芳香族スルホアミド基、第一級及び第二級ニトロ基等が挙げられる。

〔0012〕カルボキシル基を有する有機酸としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等が挙げられ、具体的には、モノカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ビルビン酸等が挙げられ、ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸等が挙げられ、ヒドロキシカルボン酸としては、グルコン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸等が挙げられ、アミノカルボン酸としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸等が挙げられる。ホスホン基を有する有機酸としては、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸等、スルホン基を有する有機酸としては、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸等が挙げられ、スルフィン基を有する有機酸としては、ベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸等が挙げられる。これらの中でも、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸及びアミノカルボン酸が好ましく、酢酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸がさらに好ましい。また、これらの有機酸

(4)

5

は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。これらの有機酸の分子量は、500未満が好ましい。特にプロトン解離定数が2以下の有機酸が好ましい。

【0013】溶媒としては、アルコール系、グリコール系、エステル類が使用できる。アルコール系では特にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールが好ましい。本発明で使用するイオン捕捉剤は、無機イオン交換体として、アルミノケイ酸縮合型ゼオライト、シリカゲル、アルミナ、活性白土のモンモリロナイト、アンチモンビスマス系化合物であるIXE-600（東亜合成化学工業株式会社製商品名）、マグネシウムアルミニウム系化合物であるIXE-700（東亜合成化学工業株式会社製商品名）、ジルコニウム化合物であるIXE-100（東亜合成化学工業株式会社製、商品名）等を使用することができ、ハイドロタルサイトとして、DHT-4A（協和化学工業株式会社製商品名）等を使用することができる。絶縁膜成分を含む前駆体にイオン捕捉剤を添加してイオンを捕捉し、ろ過によりイオン捕捉剤を分離して、ハロゲン不純物やナトリウム不純物が10ppm以下の前駆体とする。また、各原材料にイオン捕捉剤を用いてハロゲン不純物やナトリウム不純物を低減させることもできる。さらに、熱水や熱アルコール中にイオン捕捉剤を添加して薄膜を洗浄することもできる。これらを組み合わせることもできる。以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0014】

【実施例】＜実施例1＞シリコン原料としてテトラエトキシシラン208g、非イオン性界面活性剤としてC18H33(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>OHを25g、触媒としてマレイン酸0.83g、水72g、溶媒としてエタノール720gを室温（20℃）で混合し、ゾル液を作製した。ついで、ゾル液に、イオン捕捉剤として東亜合成株式会社製のIXE600を5wt%含ませ8時間処理した後、ろ過した。得られた炉液の1部を採ってイオンクロマト法で分析したところ塩素及びナトリウム不純物は10ppm以下であった。次に、残りの炉液を塗布液に用いてシリコンウエハ上にスピコート法で塗布・成膜し、120℃で乾燥した。得られた乾燥膜を上記イオン捕捉剤を5wt%含有する80℃の熱水で2分間処理し、120℃で乾燥した。次いで400℃、12分間で熱処理して硬化膜を得た。得られた膜をX線回折で調べたところ表1に示すように3本の回折線が観測された。

6

【0015】

【表1】

| 2θ [°] | d[Å] | 強度[cps] | インデックス<br>h k l |
|--------|------|---------|-----------------|
| 1.12   | 78.8 | 2872    | 1 0 0           |
| 2.20   | 40.1 | 15033   | 2 0 0           |
| 4.32   | 20.4 | 27      | 4 0 0           |

【0016】d値で40.1Åに対応する強いピークが観測された。このことは得られた膜に垂直方向に4.0nmの周期構造を有する薄膜が得られたことを示す。また、インデックスはh k lの内h 0 0のみから成り、配向性の強い膜であることが推定される。これらのインデックスからこの膜の結晶対称性は立方晶もしくは六方晶の何れかである。さらに、得られた膜を透過型電子顕微鏡で観察したところ、4nmピッチの格子像が確認された。また、窒素ガス吸着法により細孔分布を測定したところ、3nmを中心にしたメソポアが存在することがわかった。次ぎにこの薄膜を120℃の加圧熱水で処理して不純物を抽出し、イオンクロマト法で分析した結果、ナトリウム不純物及び塩素不純物はいずれも1ppm以下であり、半導体用途に適することが判明した。

【0017】＜実施例2＞実施例1と同様な条件で薄膜を作製し、乾燥膜を得た。得られた乾燥膜のIRスペクトルを測定したところ、1100cm<sup>-1</sup>にSiO<sub>2</sub>に由来する吸収ピークの他に2900cm<sup>-1</sup>付近にCH<sub>3</sub>に由来する吸収ピークが観測された。次いで400℃で12分間熱処理し、得られた膜のIRスペクトルを測定したところSiO<sub>2</sub>由来の吸収ピークは観測されたが、CH<sub>3</sub>由来のピークは消滅していた。このことから、400℃焼成した膜はほぼシリカからなる薄膜であることが分かった。さらに、エリプソメータを用いて薄膜の屈折率を測定したところ1.12と通常のSiO<sub>2</sub>膜の1.45に比べて低かった。このことは膜中に空洞が導入されていることを示すものである。つぎに実施例1と同条件で低抵抗Siウエハに成膜し、400℃硬化膜を得た。AI電極を形成して誘電率を測定したところ、2.0（測定周波数 100KHz）であった。

【0018】

【発明の効果】本発明により、半導体用途に適した高純度で低誘電率の膜が得られる。

(5)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB09 GG01 GG03 MM01  
RR12 TT19 TT20 TT30 UU01  
UU02 UU15 UU17  
5F033 HH08 RR09 RR29 SS22 VV00  
WW01 WW03 WW04 WW09 XX01  
XX24  
5F058 AF04 BF46 BJ02